

⑫ 公開特許公報(A)

平2-15270

⑬ Int. Cl.⁵G 03 F 7/038
// G 03 F 7/20

識別記号

5 0 5
5 0 2
5 0 5

庁内整理番号

7267-2H
6906-2H
6906-2H

⑭ 公開 平成2年(1990)1月18日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 フォトレジスト組成物

⑯ 特 願 昭63-165127

⑰ 出 願 昭63(1988)7月4日

⑱ 発 明 者 戸 床 正 明 神奈川県藤沢市湘南台5丁目9番地の1
 ⑱ 発 明 者 山 本 隆 神奈川県海老名市河原口2398番地
 ⑱ 発 明 者 長 岡 經 子 神奈川県厚木市岡田1775番地
 ⑱ 発 明 者 清 田 徹 神奈川県厚木市岡田1775番地
 ⑰ 出 願 人 東 ソ ー 株 式 会 社 山口県新南陽市大字富田4560番地

明 細 書

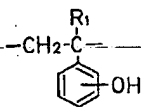
のアルキル基を表す。)

1. 発明の名称

フォトレジスト組成物

2. 特許請求の範囲

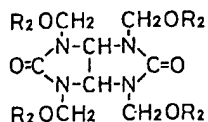
1. 下記一般式(I)を含む重合体



(I)

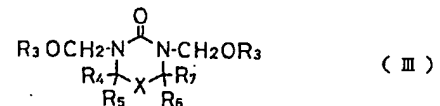
(式中、R₁は水素原子又は炭素数1から5のアルキル基を表す。)

と下記一般式(II)、(III)、(IV)で示される架橋剤の少なくとも1種を含む系に活性光線の照射により酸を発生しうる化合物を添加して成ることを特徴とするフォトレジスト組成物。

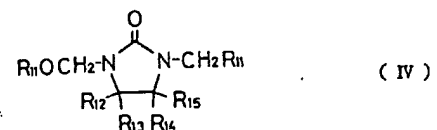


(II)

(式中、R₂は水素原子又は炭素数1から5



(式中、R₃は水素原子又は炭素数1から5のアルキル基を表し、R₄からR₇はおのおの水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1から5のアルキル基、又は炭素数1から5のアルコキシ基より選ばれた基であり同時に同じであっても異なってもよい。Xは酸素原子、メチレン基、=N-R₈又は=C-R₉を表す。ここで、R₈は水素原子又は炭素数1から5のアルキル基であり、R₉、R₁₀はおのおの水素原子、炭素数1から5のアルキル基又はヒドロキシル基より選ばれた基であり同時に同じであっても異なってもよい。)



(式中、 R_{11} は水素原子又は炭素数1から5のアルキル基を表し、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} はおのおの水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1から5のアルキル基、又は炭素数1から5のアルコキシ基より選ばれた基であり同時に同じであっても異なっているもよい。)

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、微細なレジストパターン形成に適したフォトレジスト組成物に関し、さらに詳しくは深紫外線及びエキシマレーザを光源としたリソグラフィーに対して高感度かつ高解像性であり、また、耐熱性に優れたフォトレジスト組成物に関するものである。本発明のフォトレジスト組成物は、LSIや超LSI等の高密度集積回路の製作に使用される他、それらの製造に用いられるフォトマスクを製造するためにも使用しうる等、電子工業の分野において広範囲に使用される。

[従来の技術]

— 3 —

しかしながら、前記主鎖切断型レジストは、解像性の点で優れるものの、KrFエキシマレーザの波長である248nmでの感度に乏しい、耐RIE性に乏しいなどの問題点があった。また、前記ノボラック樹脂系レジストは、感度、耐RIE性の点において優れるものの、KrFエキシマレーザの波長である248nmにおいて α -ナフトキノンジアドスルホン酸エステル誘導体の光吸収が露光後も減少することがないため、露光時に、光がレジストの底部まで達せず、その結果パターンプロファイルが強い台形状となる、また、大きく膜減りするなどの問題点があった。

これら問題点は前記主鎖切断型レジストでは、樹脂に芳香族環を含んでいないことに、また、前記ノボラック樹脂系レジストでは、レジスト膜の透明性に乏しいことに起因している。

[発明が解決しようとする課題]

このように、従来のフォトレジスト組成物は、エキシマレーザリソグラフィーに用いた場合、感度、耐RIE性、パターン形状等の全ての要求を

近年の半導体の高集積度化はとどまる所を知らず、微細化への要求はきびしくなる一方である。そのため製造面においては従来プロセスでの対応がもはや困難になりつつあり、それに伴って新しい技術の導入が検討されてきている。リソグラフィーに用いられる光源としても、従来の紫外線に代わってより波長の短い深紫外線及びエキシマレーザを用いることによる超微細パターン加工技術の確立に努力が払われている。特にKrFエキシマレーザを用いた縮小投影露光法の開発が進められている。

このような短波長リソグラフィー用レジストとして使用されるレジスト組成物としては、たとえばポリメチルメタクリレートやポリメチルグルタリミドなどの、活性光線の照射によって解重合をうける樹脂を主成分とする組成物や、クレゾールホルムアルデヒドノボラック樹脂等のアルカリ可溶性樹脂に α -ナフトキノンジアドスルホン酸エステル誘導体を感光剤として混合してなる組成物が提案されている。

— 4 —

満足しうるものがなく、未だ実用的であるとは言い難い。

従って本発明は上述したような問題点を解決すべくなされたものである。すなわち本発明の目的は深紫外線及びエキシマレーザ波長領域において透明性に優れ、高感度、高耐RIE性であり、パターンプロファイルの良好な微細パターンを得ることのできるフォトレジスト組成物を提供することにある。

[課題を解決するための手段]

本発明者等は、この様な事情に鑑み、鋭意検討を重ねた結果、ヒドロキシシチレンを含む重合体と深紫外線及びエキシマレーザ波長領域において透明性の高い架橋剤に、上記光線の照射により酸を発生しうる化合物(以下、光酸発生剤という)を組み合わせた組成物を用いることにより、レジストのこの波長領域における透明性の向上が計れ、レジストの露光部においてはその底部まで充分に露光が可能となり、パターンプロファイルの良好な微細パターンを得ることができ、結果的に前記

— 5 —

— 6 —

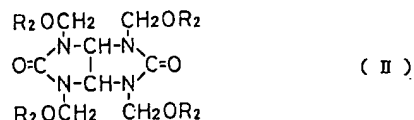
目的を達成できるという知見を見出し本発明を完成するに至った。

すなわち本発明のフォトレジスト組成物は、下記一般式 (I) を含む重合体と

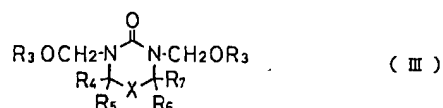


(式中、 R_1 は水素原子又は炭素数 1 から 5 のアルキル基を表す。)

下記一般式 (II)、(III)、(IV)

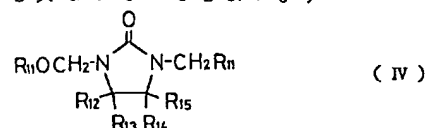


(式中、 R_2 は水素原子又は炭素数 1 から 5 のアルキル基を表す。)



(式中、 R_3 は水素原子又は炭素数 1 から 5 のアルキル基を表し、 R_4 から R_7 はおの

おの水素原子、ヒドロキシル基、炭素数 1 から 5 のアルキル基、又は炭素数 1 から 5 のアルコキシル基より選ばれた基であり同時に同じであっても異なってもよい。 X は酸素原子、メチレン基、 $=N-R_8$ 、又は $=C-R_9$ 、 R_8, R_9 を表す。ここで、 R_8 は水素原子又は炭素数 1 から 5 のアルキル基であり、 R_9, R_{10} はおのおの水素原子、炭素数 1 から 5 のアルキル基又はヒドロキシル基より選ばれた基であり同時に同じであっても異なってもよい。)



(式中、 R_{11} は水素原子又は炭素数 1 から 5 のアルキル基を表し、 $R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}$ はおのおの水素原子、ヒドロキシル基、炭素数 1 から 5 のアルキル基、又は炭素数 1 から 5 のアルコキシル基より選ばれた基であり同時に同じであっても異なっていて

- 7 -

もよい。)

のいずれかで示される架橋剤に活性光線の照射により酸を発生しうる化合物を添加して成るフォトレジスト組成物を提供するものである。

以下に本発明のフォトレジスト組成物について詳述する。

本発明のフォトレジスト組成物において用いる重合体は前記式 (I) で表される構成単位を有する重合体もしくは共重合体であり、ヒドロキシスチレン或いは α -メチルヒドロキシスチレン等のラジカル重合、イオン重合もしくは、ヒドロキシスチレン或いは α -メチルヒドロキシスチレン等と他のビニルモノマーとのラジカル共重合、イオン共重合により得ることができる。各重合体、共重合体において、 $-OH$ 基の位置はポリビニル骨格に対して o 位、 m 位及び p 位のいずれに位置してもよい。共重合体に用いる他のビニルモノマーとしてはヒドロキシスチレン等と共重合可能であれば使用することができる。具体的には、スチレン、クロロスチレン、クロロメチルスチレン、ビ

- 8 -

ニルトルエン、 α -メチルスチレン等のスチレン系モノマー、アクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸フェニル等のアクリル酸モノマー、また、酢酸ビニル、安息香酸ビニル等の酢酸ビニル系モノマーを挙げることができる。これら重合体もしくは共重合体は同様なアルカリ可溶性樹脂であるクレゾール-ホルムアルデヒド-ノボラック樹脂に比べ樹脂の透明性に優れ、本発明に好適に用いることができる。

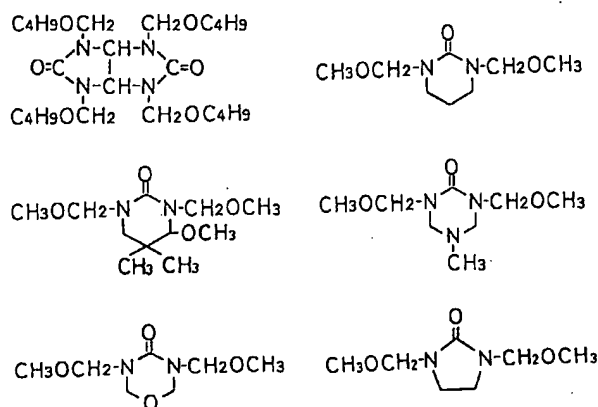
本発明のフォトレジスト組成物において用いる重合体中、前記式 (I) で表される構成単位の割合は全構成単位の 50% 以上であることが望ましい。50% 以下では塩基性現像液への溶解性に悪影響を及ぼし、現像が困難となる。

また、本発明に用いる重合体は重量平均分子量 (Mw) が 1,000 ~ 100,000、好ましくは 2,000 ~ 50,000 のものを用いる。上記範囲を逸脱すると、感度、解像性、塗膜性及び耐熱性等に悪影響をもたらす。

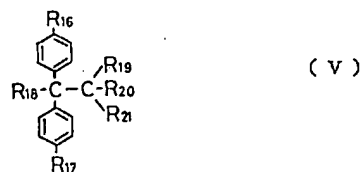
- 9 -

- 10 -

次に、本発明のフォトレジスト組成物に用いる架橋剤は、その骨格に炭素-炭素二重結合、炭素-窒素二重結合を含まない5員環、6員環、ビシクロ化合物をアルコキシメチロール化した化合物であり、これら架橋剤は、メラミン、ベンゾグアナミン、或いはアセトグアナミン等を骨格とする架橋剤に比べ、深紫外線及びエキシマレーザー波長での透明性に優れ、本発明に好適に用いることができる。具体的には、

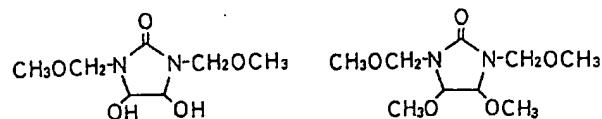


- 1 1 -



上記一般式(V)で示されるハロゲン化ジフェニルエタン誘導体は活性光線の照射によりハロゲン酸を生成するものであり、式中の R_{18} 及び R_{17} はハ素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、またはニトロ基、 R_{19} はハ素原子、ヒドロキシル基、または $\text{R}_{19}-\text{CO}-\text{NH}-$ (R_{20} はアルキル基である。)、 R_{21} は

- 1 3 -



などが挙げられるが、これらに限定されない。また、これらの架橋剤は、1種単独で使用、あるいは2種以上を併用することができる。

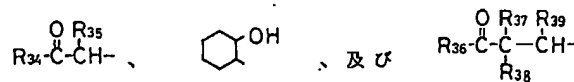
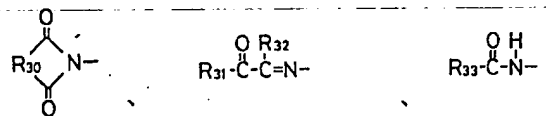
本発明フォトレジスト組成物において光酸発生剤として用いる化合物は活性光線、特に深紫外線及びエキシマレーザーの照射により、酸を発生するものであり多くの化合物が一般に広く知られている。

このような化合物の例としては、下記一般式(V)で示されるハロゲン化ジフェニルエタン誘導体、下記一般式(VI)で示されるスルホン酸エステル誘導体、下記一般式(VII)で示される、ヨードニウム塩、または下記一般式(VIII)で示されるスルホニウム塩などが挙げられる。

- 1 2 -

ハロゲン原子、 R_{20} 、 R_{21} はおのおのハ素原子、ハロゲン原子、アルキル基である。

上記一般式(VI)で示されるスルホン酸エステル誘導体は活性光線の照射によりスルホン酸を生成するものであって、式中の R_{22} は生成するスルホン酸の $-\text{SO}_3\text{H}$ 部位をブロックする基である。このような基としては、



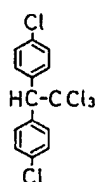
(R_{30} はアルキレン基、アルケニレン基、またはアリーレン基、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、および R_{35} はおのおのアルキル基、またはアリール基、 R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} はおのおのハ素原子、アルキル基、またはアリール基である。)を挙げることができる。また、 R_{39} はアルキル

- 1 4 -

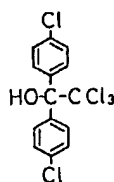
基、または、アリール基である。

上記一般式 (VII) で示される、ヨードニウム塩、および上記一般式 (VII) で示されるスルホニウム塩は、活性光線の照射によりルイス酸を生成するものであって、式中の R_{14} 、 R_{25} 、 R_{26} 、またはアリール基、 X は BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 ClO_4^- である。

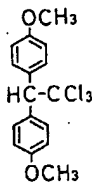
このようなフォト酸発生剤の具体例としては、



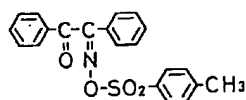
(IV-1)



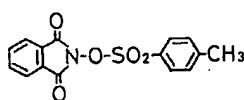
(IV-2)



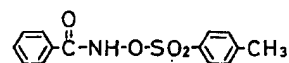
(IV-3)



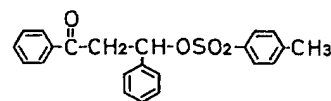
(V-1)



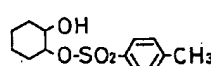
(V-2)



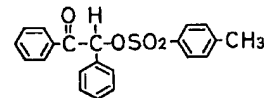
(V-3)



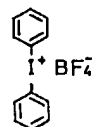
(VI-4)



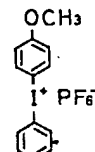
(VI-5)



(VI-6)



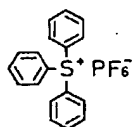
(VII-1)



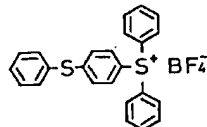
(VII-2)

— 15 —

— 16 —



(VIII-1)



(VIII-2)

等を挙げることが出来るが、これらに限定されない。また、これらの光酸発生剤は、1種単独で使用、あるいは2種以上を併用することができる。

本発明において、各成分の含有割合は、前記重合体100重量部に対して、架橋剤を3〜30重量部、光酸発生剤を0.1〜10重量部で含有させることが望ましい。上記範囲を逸脱すると、パターン形状及び解像性に悪影響をもたらす。

本発明によるフォトレジスト組成物は、有機溶媒可溶性であり、集積回路の製作等に使用する場合、通常溶液（レジスト溶液）の形で、用いられる。この場合前記組成物は一般に有機溶媒に1〜50重量%好ましくは5〜30重量%の割合で溶解させ、調整される。この場合用いる溶媒としては本発明のフォトレジスト組成物の各構成成分を

均一に溶解し、かつ、シリコン、アルミニウムなどの基板表面に塗布後、該有機溶媒を蒸発させる事により、均一で平滑な塗膜が得られるものが好ましい。具体的にはアセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、等のケトン系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶媒、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶媒、エチレングリコールモノエチルエステル、酢酸エチレングリコールモノメチルエステル等のエステル系溶媒等が挙げられるがこれらに限定されない。上記有機溶媒は、単独で用いても2種類以上併用してもよい。

また本発明のネガ型フォトレジスト組成物には上記成分の他に必要に応じて増感剤、染料、可塑剤、その他の樹脂、熱反応禁止剤等各種防止剤、接着性改良剤等を添加することが出来る。本発明のフォトレジスト組成物は前記のごとくレジスト

— 17 —

— 18 —

溶液を調整することにより、従来のフォトリジスト技術でレリーフパターンを形成できる。以下にこのレリーフパターンの形成方法について説明する。

(1) 前記の如く調整したレジスト溶液を基板に塗布し、膜厚 $1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ のレジスト膜を形成する。この基板への塗布は例えばスピナーで行う事が出来る。

(2) 基板を温度 $60 \sim 120^\circ\text{C}$ 、好ましくは $80 \sim 90^\circ\text{C}$ で 20分間～60分間乾燥する。(ブレイク)

(3) この塗布膜に対しフォトマスクチャートを通して深紫外線及びエキシマレーザーを照射させる。

(4) 露光された基板を $80 \sim 90^\circ\text{C}$ で 20分間～60分間加熱する。(中間ベーク)

(5) 未露光部分を現像液で洗い出す事によりレリーフパターンを得る。現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、メタケイ酸ソーダ、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシサイド等

の例えば5重量%以下の濃度の弱アルカリ水溶液を用いることが出来る

(6) 現像済基板を温度 $80 \sim 130^\circ\text{C}$ 、好ましくは $90 \sim 120^\circ\text{C}$ で 20分間～60分間乾燥する。(ポストベーク)

このようにして形成されたレリーフパターンは $1 \mu\text{m}$ 以下の解像度を持ち、耐熱性にも良好なものである。

さらに本発明のネガ型フォトリジスト組成物を用いて上記の如くして形成したパターンをマスクとして基板をエッチングすることが出来る。

[実施例]

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

(実施例1)

ポリ(p-ヒドロキシスチレン) (重量平均分子量=5000) 10g に対して、2.0g のテトラブトキシメチロールアセチレン尿素と0.48g の1,1-ビス(p-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロ

— 19 —

エタンとからなるフォトリジスト組成物をエチルセロソルブアセテート 50ml に溶解し、 $0.22 \mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、レジスト溶液を調整した。

このレジスト溶液をヘキサメチレンジシラザン(HMDS)を2000rpm / 60秒でスピンコートしたシリコンウェハ上にスピナーを用い、3000rpm / 60秒で塗布した。このウェハをオープン中で 80°C / 3.0分間ブレイクを行ない、 $1.0 \mu\text{m}$ の塗膜を得た。ついで、上記塗膜をパターンを有するクロウマスクを通して、コンタクトアライナーPLA-521F(キャノン社製)でCM-250ミラーを用い深紫外線露光を行なった。露光後、ウェハをホットプレート上で 100°C / 1分間加熱することにより露光部を架橋させた。ウェハを冷却後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシサイド 1.1%水溶液で1分間浸急き現像し、未露光部を溶解せしめ、パターンを得た。さらに、 100°C / 30分間ポストベークを行なった後、膜厚を測定することにより照射量と残膜率の特性曲線を求め、 24 mJ/cm^2 (254nm) の感度(残膜率

— 20 —

50%での照射量)を得た。また、形成されたパターンを電子顕微鏡で観察した結果、矩形状の $0.1 \mu\text{m}$ の微細パターンを解像していることが分かった。

(実施例2)

実施例1における1,1-ビス(p-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタンの代わりに、 α -トシルオキシシデオキシベンゾインを用いる他には同様にして行なった結果、 30 mJ/cm^2 (254nm) の感度(残膜率50%での照射量)を得た。また、形成されたパターンを電子顕微鏡で観察した結果、矩形状の $0.1 \mu\text{m}$ の微細パターンを解像していることが分かった。

(実施例3)

実施例1における1,1-ビス(p-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタンの代わりに、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレートを用いる他には同様にして行なった結果、 28 mJ/cm^2 (254nm) の感度(残膜率50%での照射量)を得た。また、形成されたパターンを電子顕微鏡で観察し

— 21 —

— 22 —

た結果、矩形状の $0.1\ \mu\text{m}$ の微細パターンを解像していることが分かった。

(実施例 4)

実施例 1 における 1,1-ビス (p-クロロフェニル) -2,2,2-トリクロロエタンの代わりに、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロフォスヘートを用いる他には同様にして行なった結果、 $25\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ (254nm) の感度 (残膜率 50% での照射量) を得た。また、形成されたパターンを電子顕微鏡で観察した結果、矩形状の $0.1\ \mu\text{m}$ の微細パターンを解像していることが分かった。

(実施例 5)

実施例 1 におけるポリ (p-ヒドロキシスチレン) の代わりに、p-ヒドロキシスチレン-スチレン共重合体 (重量平均分子量 = 5000、スチレン含量 = 30%) を用い、テトラブトキシメチロールアセチレン尿素の代わりに、1,3-ジメトキシメチロールプロピレン尿素を用いた他には同様にして行なった結果、 $21\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ (254nm) の感度 (残膜率 50% での照射量) を得た。また、形成された

パターンを電子顕微鏡で観察した結果、矩形状の $0.1\ \mu\text{m}$ の微細パターンを解像していることが分かった。

(実施例 6)

実施例 1 におけるポリ (p-ヒドロキシスチレン) の代わりに、p-ヒドロキシスチレン-スチレン共重合体 (重量平均分子量 = 5000、スチレン含量 = 30%) を用い、テトラブトキシメチロールアセチレン尿素の代わりに、1,3-ジメトキシメチロールエチレン尿素を用いた他には同様にして行なった結果、 $23\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ (254nm) の感度 (残膜率 50% での照射量) を得た。また、形成されたパターンを電子顕微鏡で観察した結果、矩形状の $0.1\ \mu\text{m}$ の微細パターンを解像していることが分かった。

(比較例 1)

実施例 1 におけるテトラブトキシメチロールアセチレン尿素の代わりに、ヘキサメチロールメラミンの部分メチル化物である三井サイアナミッド社のサイメル 303 を用いる他には同様にして行

— 23 —

なった結果、 $18\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ (254nm) の感度 (残膜率 50% での照射量) を得た。また、形成されたパターンを電子顕微鏡で観察した結果、 $0.1\ \mu\text{m}$ の微細パターンを解像することができなかった。

[発明の効果]

以上説明したように、本発明のフォトレジスト組成物は深紫外線及びエキシマレーザー波長領域において高い透明性を有している。その結果、レジストの解像性を高める作業に必要な上記光線を光源としたリソグラフィーにおいて、感度、解像性及び、コントラストを著しく向上でき、さらにアルカリ現像性が良好であるため、パターンの膨潤や、現像残り等を生ずるおそれがなく、高精度の微細なフォトレジストパターンを形成することができるものである。したがってこれらの組成物は解像性に対する要求が今後益々厳しくなりゆく LSI や超 LSI などの高密度集積回路製作用のレジストとして使用できる他、それらの製造に用いられるフォトマスクを製造するためにも使用する等、電子工業の分野において広範囲に使用する

— 25 —

— 24 —

することができる。

特許出願人 東ソー株式会社

— 26 —